

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-098039

(43)Date of publication of application : 20.04.1993

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B29C 55/12  
C08L 59/00  
//(C08L 59/00  
C08L 61:06 )  
B29K 59:00  
B29L 7:00  
C08L 59:00

(21)Application number : 03-264682

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1991

(72)Inventor : HASEGAWA TAKUYA  
TAKASA KENJI

## (54) POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION FOR BIAXIALLY ORIENTED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which exhibits a greatly improved stability in biaxial orientation and gives a biaxially oriented film excellent in mechanical properties, etc., without much detriment to the excellent properties inherent in polyoxymethylene.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises 50-99wt.% polyoxymethylene having the main chain consisting mainly of repeating oxymethylene (-CH<sub>2</sub>O-) units and 50-1wt.% novolac phenol resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The biaxial extension polyoxymethylene film constituent which consists of the polyoxymethylene polymer 50 - 99 weight sections, and the novolak type phenol resin 50 - 1 weight section by which the principal part of a principal chain is substantially constituted from a repeating unit of oxy-methylene-group-(CH<sub>2</sub>-O)-.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the biaxial extension polyoxymethylene film which consists of a polyoxymethylene polymer by which the principal part of a principal chain is substantially constituted from a repeating unit of oxy-methylene-group-(CH<sub>2</sub>-O)-, and novolak type phenol resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known well that a polyoxymethylene is a high crystalline polymer. Although it is obtained by quenching after carrying out melting pressurization or melting extrusion in order to obtain a polyoxymethylene film for example, a mechanical property is also inferior to an opaque or translucent top in the film obtained by these methods. This is said for forming the spherulite structure from which the crystallized polyoxymethylene developed highly. Therefore, the attempt which aims at improvement in this property is made by carrying out biaxial extension of this.

[0003] It is indicated also about having the outstanding dimensional stability with a modulus of elasticity in tension with the expensive polyoxymethylene film by which biaxial orientation crystallization was highly carried out by carrying out biaxial extension at JP,61-252135,A, a 61-286115 official report, and a 62-13318 official report, and also its industrial manufacture method. It is desirable by carrying out biaxial extension of the polyoxymethylene to set up the draw magnification to a 2-way more highly for pulling out the outstanding property (the draw magnification of 5 times or more is usually desirable in each direction). however, a polyoxymethylene -- biaxial extension -- carrying out -- the high crystallinity sake -- the melting point -- \*\*\*\* -- when it was not a near temperature field, extension to desired draw magnification was difficult. Therefore, it was required that extension conditions, such as temperature and extension speed, should have been controlled correctly within suitable limits and uniformly in this temperature field to perform stable extension. However, a new policy which performs more to stability not level but the extension which can say manufacture of the higher film of draw magnification and the yield at the time of the production that control of extension conditions is still enough for maintaining highly was desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention conquers this problem and makes extension stability improve sharply, it is rare to spoil the outstanding property which a polyoxymethylene moreover has, and the biaxial extension polyoxymethylene film which has the outstanding property is offered.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention persons kneaded the novolak type phenol resin which is excellent in a polyoxymethylene at compatibility with a polyoxymethylene, and tried biaxial extension-ization of this mixture. Consequently, extension was sharply stabilized compared with the former, and it found out that could also set up the temperature field of extension widely compared with the former, and its ductility ability improved greatly, and resulted in this invention.

[0006] That is, this invention is a biaxial extension polyoxymethylene film constituent which consists of the polyoxymethylene polymer 50 - 99 weight sections, and the novolak type phenol resin 50 - 1 weight section by which the principal part of a principal chain is substantially constituted from a repeat unit of oxy-methylene-group-(CH<sub>2</sub>-O)-. this invention is explained in detail below. It is known that novolak type phenol resin will be compatible in a polyoxymethylene (macromolecule collected works, vo 148 and 7,443 (1991)). The crystallization delay phenomenon characteristic of 1 phase system macromolecule / macromolecule mixed stock is discovered, and this mixed stock is supposed that control of crystallization speed was attained. Although it is not clear whether this delay phenomenon exerted the effect on improvement in the ductility ability when this mixed stock

is applied to a biaxial oriented film, it is imagined as that from which change of a certain higher order structure took place to the polyoxymethylene. As an effect at the time of carrying out biaxial extension of this mixed stock found out by this invention, it is mentioned that the extension temperature field became large first.

[0007] Conventionally, the polyoxymethylene was extension temperature desirable near the \*\*\*\* of the melting point because of the high extension stress. Therefore, control highly precise as mentioned above was required. However, although this invention twisted also to composition of a mixed stock, it was found out that extension can be easily done also at temperature lower several degrees C - 10 degrees C than the conventional extension temperature. Consequently, the extension which control of extension temperature became easy and was stabilized was attained. Furthermore, since extension at low temperature was attained, it enabled the orientation of the chain of the polyoxymethylene by extension to pull out the property which was [ mechanical strength / high ] more strongly excellent also in low draw magnification with this thing. The phenomenon and effect characteristic of this mixed stock as such a biaxial oriented film are begun and found out by this invention.

[0008] The polyoxymethylene of this invention is a polyoxymethylene polymer by which the principal part of a principal chain is substantially constituted from a repeat unit of an oxy-methylene group. for example, the cyclic ether which has at least two contiguity carbon atoms like ethyleneoxide or 1, and 3-dioxolane although most of polyoxymethylene gay polymers obtained by carrying out the polymerization of a trioxane, tetrapod oxane, etc. which are the annular oligomer of formaldehyde or formaldehyde, and principal chains consist of an oxy-methylene chain -- for example, a trioxane -- receiving -- 0.1-15-mol % -- there is a polyoxymethylene copolymer obtained by adding and carrying out a polymerization

[0009] Moreover, the copolymer obtained by copolymerizing with the compound and trioxane reacted to a trioxane and at least one polyfunctional target which may copolymerize, and at least one compound which may be copolymerized, and which reacts in single organic functions, the copolymer specifically obtained by copolymerizing trioxane, 1, and 4-butanediol diglycidyl ether or a screw (1, 2, 5-pentanetriol)-TORIHORU marl, and an ethyleneoxide are mentioned to a copolymer. As for this copolymer, a chain forms not a line but branching, or the polymer made reticulated. this invention is applied to the mixture which mixed the above gay polymer, copolymer and also gay polymer, and copolymer at a suitable rate. Furthermore, this invention is applicable if it is the polyoxymethylene polymer like the copolymer which copolymerized the acetalization object of a polyoxymethylene, the reactant with an isocyanate, or the little third component (for example, alkyl groups, such as a stearyl machine) by which the principal part of a principal chain is substantially constituted from a repeat unit of an oxy-methylene group.

[0010] Moreover, the amount of macromolecules of the polyoxymethylene of 30000-300000, for example, number average molecular weight, is [ the polyoxymethylene of this invention ] comparatively desirable. It is 35000-100000 still more preferably. The novolak type phenol resin of this invention is linear and thermoplastic phenol-formaldehyde resin substantially, and can be manufactured by the well-known manufacture method by making phenol nature compounds, such as a phenol, m-cresol, p-cresol, a resorcinol, and a naphthol, or the mixture of those react to formaldehyde.

[0011] Although a novolak is thermoplastic phenol-formaldehyde resin, it can change into thermosetting resin by making it react with formaldehyde further under existence of an acid catalyst. The product of the various kinds [ novolak ] in the use of an epoxy curing agent, adhesives, etc. is marketed. For example, although there are some which consist of a phenol component replaced by the long-chain-like alkyl group, as for the suitable novolak for this invention, it is desirable that the phenol component replaced by such long-chain-like (it has more carbon atoms than three pieces) alkyl group is not included, and that [ its ] whose phenol nature component is a phenol or cresol is desirable. Although softening temperature is as broad as 80-150 degrees C according to grade, in this invention, the thing of comparatively high softening temperature is desirable. Moreover, although 5-7 are common as for the number of average nuclides of a phenol nucleus, in it, the thing of low molecular weight like a dicaryon is also usually contained. In this invention, a low-molecular-weight object like a dicaryon has the fewer desirable one. Moreover, although the unreacted phenol nature compound is usually contained in the novolak several%, since this has a possibility of spoiling the thermal stability of a polyoxymethylene, removing as much as possible is desirable, and these residual phenol nature compound is 1% or less preferably. Furthermore, since there is a possibility of spoiling the thermal stability of a polyoxymethylene when ion components, such as a metal ion, are contained, it is desirable to also remove these ion component as much as possible.

[0012] this invention is a constituent which consists of a polyoxymethylene 50 - the 99 weight sections, and the above-mentioned novolak type phenol resin 50 - 1 weight section. In order not to spoil the outstanding property which a polyoxymethylene has as much as possible, or in order not to spoil working characteristics, such as

thermal stability, the direction with few rates of this phenol resin is desirable. That is, the suitable novolak type phenol resin for this invention is below 15 weight sections more preferably below 30 weight sections. Moreover, this inventions are more than 5 weight sections more preferably more than 3 weight sections suitably, although the rate of phenol resin is more than 1 weight section.

[0013] In addition, the constituent of this invention can limit the composition rate of a polyoxymethylene and novolak type phenol resin, and can carry out mixed addition of a third component, the additive, etc. if needed besides these components. For example, although various kinds of additives, such as a hindered phenol system thermostabilizer, are usually used for a polyoxymethylene for the purpose of the improvement in thermal stability etc., these various additives may be contained in this invention.

[0014] It is indicated by JP,61-252135,A for which this invention persons applied previously, a 61-286115 official report, a 62-13318 official report, JP,1-80514,A, the 1-286820 official report, and the 2-70422 official report about the manufacture method of the biaxial extension polyoxymethylene film of this invention. Especially this invention can be mentioned as a suitable example, although it does not limit to these. If one concrete example is given, the polyoxymethylene constituent of this invention will be fabricated melting extrusion, a sheet, or in the shape of a film (an original fabric is called below). Subsequently, this original fabric is rolled out with a roll pressure total machine. the time of rolling at this time making a rolling reduction  $r = 1 - t/t_0$  ( $t_0$  and  $t$  being the thickness of the original fabric before and behind rolling, respectively) --  $1.2 \leq 1/(1-r) \leq 5$  -- within the limits is desirable Subsequently, a biaxial oriented film can be manufactured a tenter and by leading to a vertical drawing machine further and performing horizontal extension and vertical extension, respectively. As for the  $5(1-r)$  or more twice as many scale factor of 5 or more times and vertical extension as this, it is [ the scale factor of the horizontal extension at this time ] desirable to carry out. Moreover, it can also extend again in length and/or a longitudinal direction further if needed because of [ , such as a mechanical property, ] improvement. Moreover, it can also heat-treat after biaxial extension because of improvement in dimensional stability.

[0015] The film of this invention is applicable to various applicable fields, such as a base film of sensible-heat type imprint sheets, such as base films for magnetic-recording media, such as a base film for magnetic tapes, and a floppy disk, or a ribbon cassette film for hot printing, using the outstanding property.

[0016]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further. The melting point shown in an example and the modulus of elasticity in tension were measured by the following method.

(1) With the melting point differential calorimeter (DSC) [the product made from SEIKO Electronic industry, and DSC-100], it asked for the sample melting curve by part for sample weight [ of 10mg ], and 10 degrees-C/of programming rates, and peak temperature of this melting curve was made into the melting point.

(2) The test piece with a modulus-of-elasticity-in-tension length [ of 100mm ] and a width of face of 10mm was asked for the stress-strain curve with the temperature of 23 degrees C, and 50% of humidity by part for 60mm and chuck speed 30mm/between chucks, and the modulus of elasticity in tension was computed from the initial inclination of this curve.

[0017]

[Example 1] The novolak resin [\*\*by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. 2000 grade] was respectively mixed with the polyoxymethylene homopolymer [TENAKKU [ by Asahi Chemical Industry Co., Ltd. ] \*\*3010 grade] by composition of Table 1, each mixture was homogenized at 200 degrees C of screw die pressing appearance in a plane, and it fabricated in the shape of a pellet. In addition, in advance of use, 150 degrees C / 8hr vacuum drying of the novolak resin were carried out, and it removed the residual phenol component. The phenol component after a vacuum drying was 0.5wt(s)%.

[0018] Next, each pellet by which mixed homogenization was carried out was respectively extruded from the slit die at the temperature of 200 degrees C, quenching solidification was carried out with a 130-degree C casting roll, and it fabricated on the sheet (original fabric) with a thickness of 800micro. Subsequently, biaxial extension-ization was performed by the following methods about each original fabric, and the biaxial oriented film was obtained. the tenter tenter after rolling out by the rolling reduction 0.5 and carrying out double-precision extension of the original fabric lengthwise -- subsequently to a roll length drawing machine it led, and biaxial extension was given As for the draw magnification at this time, 8 times and vertical extension were set up 3 times for horizontal extension. Length and the width of the obtained biaxial oriented film were 6 times as many draw magnification as this to the original fabric, and thickness was 22micro. In addition, the winding speed at this time was a part for 5m/.

[0019] The melting point, extension temperature, extension stability, and the obtained modulus of elasticity in tension of a film were described in Table 1 about each original fabric. Extension temperature showed the

optimum-temperature range of a horizontal extension process in each composition. O mark and the following [ more than 30 minute -1 hour ] were considered as \*\* mark, and 30 or less minutes was considered for what has been extended without fracturing evaluation of extension stability by continuation extension of 1 hour as x mark. In addition, in Table 1, it wrote together also about the result of only the polyoxymethylene which does not contain a novolak resin for the example of comparison.

[0020] It is shown that the result of Table 1 expanded optimal extension temperature width of face while this invention lowered extension temperature, and it made extension stability improve greatly as a result. Furthermore, depending on composition, the elastic modulus of the obtained film is also improving more greatly than the case of only a polyoxymethylene, and offering the oriented film in which this invention was more excellent also in the mechanical property is shown.

[0021]

[Table 1]

樹脂組成 (重量部)		融 点 (℃)	延伸温度 (℃)	延 伸 安定性	引張弾性率 (縦／横) (kg/mm <sup>2</sup> )
ポリオキシ メチレン	ノボ ラック				
100	0	178	170～174	×	560／510
99	1	178	168～174	△～○	580／520
97	3	178	168～174	○	600／560
95	5	178	165～172	○	630／590
90	10	178	162～172	○	650／610
85	15	177	160～172	○	600／540
70	30	175	155～168	○	550／490
50	50	172	155～168	○	440／300

[0022]

[Example 2] the polyoxymethylene which comes to mix [ 10 % of the weight ] the letter polyoxymethylene copolymer of branching obtained by copolymerizing trioxane, ethyleneoxide and 1, and 4-butanediol diglycidyl ether in the polyoxymethylene homopolymer of an example 1, and an orthochromatic -- after mixing respectively ply OFEN KA[ by cresol novolak-resin [Dainippon Ink & Chemicals, Inc. ]-1162] by composition of Table 2 and fabricating in the shape of a pellet as well as an example 1 below, biaxial extension was performed by the same method The obtained film is the same, length and width were 6 times as many draw magnification as this to the original fabric, and thickness was 22micro.

[0023] Similarly the melting point, extension temperature, extension stability, and the modulus of elasticity in tension were described in Table 2 about each original fabric. Moreover, in Table 2, it wrote together also about the result in case a novolak resin is not included for comparison. The result of Table 2 shows the effect of this invention as well as Table 1.

[0024]

[Table 2]

樹脂組成 (重量部)		融 点 (℃)	延伸温度 (℃)	延 伸 安定性	引張弾性率 (縦／横) (kg/mm <sup>2</sup> )
ポリオキシ メチレン	ノボ ラック				
100	0	177	168～173	△	540／500
95	5	177	165～172	○	610／580
90	10	177	162～172	○	620／590
85	15	176	160～170	○	570／500

[0025]

[Effect of the Invention] The biaxial extension polyoxymethylene film of this invention has spoiling [ little ] the outstanding property which a polyoxymethylene has, and it has the property excellent in the mechanical property etc. Moreover, it is improved greatly and ductility ability and extension stability are very useful also from a industrial standpoint.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98039

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F A	9267-4F		
B 2 9 C 55/12		7258-4F		
C 0 8 L 59/00	L M P	8215-4J		
// (C 0 8 L 59/00 61:06)				

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-264682

(22)出願日 平成3年(1991)10月14日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 長谷川 卓也

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 高佐 健治

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 一雄

(54)【発明の名称】 2軸延伸ポリオキシメチレンフィルム組成物

(57)【要約】

【目的】 2軸延伸の延伸安定性を大幅に向上せしめ、しかもポリオキシメチレンの有する優れた特性を損なうことが少なく、機械的特性等で優れた特性を有する2軸延伸ポリオキシメチレンフィルム組成物を提供する。

【構成】 主鎖の主要部が実質的にオキシメチレン基- $(CH_2-O)-$ の繰返し単位から構成されるポリオキシメチレン重合体50~99重量部とノボラック型フェノール樹脂50~1重量部とからなる2軸延伸ポリオキシメチレンフィルム組成物



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖の主要部が実質的にオキシメチレン基（ $\text{CH}_2-\text{O}$ ）-の繰返し単位から構成されるポリオキシメチレン重合体50～99重量部とノボラック型フェノール樹脂50～1重量部とからなる2軸延伸ポリオキシメチレンフィルム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は主鎖の主要部が実質的にオキシメチレン基（ $\text{CH}_2-\text{O}$ ）-の繰返し単位から構成されるポリオキシメチレン重合体とノボラック型フェノール樹脂とからなる2軸延伸ポリオキシメチレンフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリオキシメチレンが高結晶性ポリマーであることはよく知られている。ポリオキシメチレンフィルムを得るには、例えば熔融加圧又は熔融押出したのち急冷することにより得られるが、これらの方法で得られたフィルムは不透明あるいは半透明である上に機械的特性も劣る。これは結晶化したポリオキシメチレンが高度に発達した球晶構造を形成するためと言われている。そのために、これを2軸延伸することによってかかる特性の向上を図る試みがなされている。

【0003】 特開昭61-252135号公報、同61-286115号公報及び同62-13318号公報には2軸延伸することによって高度に2軸配向結晶化されたポリオキシメチレンフィルムが高い引張弾性率と優れた寸法安定性を有すること、更にその工業的製造方法についても開示されている。ポリオキシメチレンを2軸延伸することによってその優れた特性を引き出すには2方向への延伸倍率をより高く設定することが好ましい（通常各方向に5倍以上の延伸倍率が好ましい）。しかしながら、ポリオキシメチレンを2軸延伸するにはその高い結晶性のために融点に極く近い温度領域でないと所望の延伸倍率までの延伸が難しかった。そのため安定した延伸を行うにはこの温度領域で温度、延伸速度等の延伸条件を適切な範囲内で正確且つ均一にコントロールすることが要求された。しかしより高い延伸倍率のフィルムの製造、そしてその生産時の収率を高く維持するには延伸条件のコントロールではまだ充分といえるレベルではなく延伸をより安定に行う新たな方策が望まれた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる問題を克服し、延伸安定性を大幅に向上せしめ、しかもポリオキシメチレンの有する優れた特性を損なうことが少なく、優れた特性を有する2軸延伸ポリオキシメチレンフィルムを提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはポリオキシメチレンにポリオキシメチレンとの相溶性に優れるノボ

ラック型フェノール樹脂を混練しこの混合物の2軸延伸を試みた。その結果、延伸が従来に比べ大幅に安定し且つ延伸の温度領域も従来に比べ広く設定でき、延伸性能が大きく向上することを見だし本発明に至った。

【0006】 すなわち、本発明は、主鎖の主要部が実質的にオキシメチレン基（ $\text{CH}_2-\text{O}$ ）-の繰返し単位から構成されるポリオキシメチレン重合体50～99重量部とノボラック型フェノール樹脂50～1重量部とからなる2軸延伸ポリオキシメチレンフィルム組成物である。以下本発明を詳細に説明する。ノボラック型フェノール樹脂がポリオキシメチレンに相溶することは知られている（高分子論文集、vol48, 7, 443（1991））。この混合系は1相系高分子/高分子混合系に特徴的な結晶化遅延現象が発現しており、結晶化速度の制御が可能になったとされている。この混合系を2軸延伸フィルムに適用した場合にこの遅延現象がその延伸性能の向上に効果を及ぼしたのかは明らかではないが、ポリオキシメチレンに何らかの高次構造の変化が起こったものと推察される。本発明で見いだされたこの混合系を2軸延伸した場合の効果として、先ず延伸温度領域が広がったことが挙げられる。

【0007】 従来、ポリオキシメチレンはその高い延伸応力のためにその融点の極く近傍が好ましい延伸温度であった。そのため前述のように高精度のコントロールが要求された。しかし本発明によって、混合系の組成にもよるが、従来の延伸温度より数℃～10℃低い温度でも容易に延伸ができることが見いだされた。その結果、延伸温度のコントロールが容易になり安定した延伸が可能になった。更に、低い温度での延伸が可能になったことから、延伸によるポリオキシメチレンの分子鎖の配向がより強くなることによって低い延伸倍率でも高い機械的強度等の優れた特性を引き出すことが可能になった。このような2軸延伸フィルムとしてのこの混合系に特徴的な現象及び効果は本発明によって始めて見いだされたものである。

【0008】 本発明のポリオキシメチレンは主鎖の主要部が実質的にオキシメチレン基の繰返し単位から構成されるポリオキシメチレン重合体である。例えば、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドの環状オリゴマーであるトリオキサン、テトラオキサン等を重合して得られるポリオキシメチレンホモ重合体、主鎖の大部分がオキシメチレン連鎖からなるが、エチレンオキサイドあるいは1,3-ジオキサランのような少なくとも2個の隣接炭素原子を有する環状エーテルを例えばトリオキサンに対して0.1～15モル%添加して重合して得られるポリオキシメチレン共重合体がある。

【0009】 また共重合体には、例えばトリオキサンと共重合し得る少なくとも1つの多官能的に反応する化合物及びトリオキサンと共重合し得る少なくとも1つの単官能的に反応する化合物と共重合して得られる共重合

体、具体的には例えばトリオキサン、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルまたはビス(1, 2, 5-ペンタントリオール)-トリホルマール及びエチレンオキサイドとを共重合して得られる共重合体等が挙げられる。この共重合体は分子鎖が線状ではなく分岐あるいは網状化した重合体を形成する。本発明は以上のホモ重合体、共重合体更にはホモ重合体と共重合体を適当な割合で混合した混合物等に対して適用される。更に、ポリオキシメチレンのアセタール化物、イソシアネートとの反応物、あるいは少量の第3成分(例えばステアシル基等のアルキル基)を共重合した共重合体の如き、主鎖の主要部が実質的にオキシメチレン基の繰り返し単位から構成されるポリオキシメチレン重合体であれば本発明は適用出来る。

【0010】また本発明のポリオキシメチレンは比較的高分子量、例えば数平均分子量が30000~300000のポリオキシメチレンが好ましい。さらに好ましくは35000~100000である。本発明のノボラック型フェノール樹脂は実質的に線状で熱可塑性のフェノールホルムアルデヒド樹脂であり、公知の製造方法により、ホルムアルデヒドにフェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、レゾルシン、ナフトール等のようなフェノール性化合物またはその混合物を反応させることによって製造することが出来る。

【0011】ノボラックとは、熱可塑性フェノールホルムアルデヒド樹脂であるが、酸性触媒の存在下でさらにホルムアルデヒドと反応させることによって熱硬化性樹脂に変換し得るものである。ノボラックはエポキシ硬化剤、接着剤等の用途で各種の製品が市販されている。例えば、長鎖状アルキル基で置換されたフェノール成分からなるもの等があるが、本発明に好適なノボラックはこのような長鎖状(3個よりも多い炭素原子をもつ)アルキル基で置換されたフェノール成分を含まないことが好ましく、フェノール性成分がフェノールあるいはクレゾールであるものが好ましい。軟化点はグレードに応じて80~150℃と幅広いが、本発明では比較的高い軟化点のものが好ましい。またフェノール核の平均核体数は5~7が一般的であるが、通常その中には2核体のような低分子量のものも含まれている。本発明では2核体のような低分子量体は少ない方が好ましい。また通常ノボラックには未反応のフェノール性化合物が数%含まれているが、これはポリオキシメチレンの熱安定性を損なう恐れがあるので極力除いておくことが好ましく、好ましくはこれら残存フェノール性化合物は1%以下である。更に金属イオン等のイオン成分が含まれているとポリオキシメチレンの熱安定性を損なう恐れがあるのでこれらイオン成分も極力除いておくことが好ましい。

【0012】本発明はポリオキシメチレン50~99重量部と上記ノボラック型フェノール樹脂50~1重量部からなる組成物である。ポリオキシメチレンの有する優

れた特性を出来るだけ損なわないためあるいは熱安定性等の加工特性を損なわないためにはこのフェノール樹脂の割合が少ない方が好ましい。即ち、本発明に好適なノボラック型フェノール樹脂は30重量部以下、より好ましくは15重量部以下である。また本発明はフェノール樹脂の割合が1重量部以上であるが、好適には3重量部以上、より好ましくは5重量部以上である。

【0013】尚、本発明の組成物はポリオキシメチレンとノボラック型フェノール樹脂との組成割合を限定するものであって、これら成分以外にも必要に応じて、第3成分、添加剤等を混合添加することができる。例えば、ポリオキシメチレンには通常熱安定性等の向上を目的としてヒンダードフェノール系熱安定剤等の各種の添加剤が用いられるが本発明にはこれら各種添加剤が含まれていてもよい。

【0014】本発明の2軸延伸ポリオキシメチレンフィルム製造方法については、本発明者らが先に出願した特開昭61-252135号公報、同61-286115号公報、同62-13318号公報、特開平1-80514号公報、同1-286820号公報、同2-70422号公報に開示されている。本発明はこれらに特に限定するものではないが好適な例として挙げる事が出来る。具体的な1例を挙げると、本発明のポリオキシメチレン組成物を溶融押出し、シートあるいはフィルム状に成形する(以下原反と称する)。次いでこの原反をロール圧延機により圧延する。このときの圧延は、圧下率 $r$ を $r = 1 - t/t_0$  ( $t_0$ 、 $t$ はそれぞれ圧延前後の原反の厚さ)としたとき $1.2 \leq 1/(1-r) \leq 5$ なる範囲内が好ましい。次いで横延伸機、更に縦延伸機に導きそれぞれ横延伸、縦延伸を行うことにより2軸延伸フィルムを製造することが出来る。このときの横延伸の倍率は5倍以上、縦延伸の倍率は $5(1-r)$ 倍以上行うことが好ましい。また必要に応じて、機械的特性等の向上のために更に縦及び/または横方向に再度延伸を行うことも出来る。また寸法安定性の向上のために2軸延伸後に熱処理を行うことも出来る。

【0015】本発明のフィルムはその優れた特性を利用して、磁気テープ用ベースフィルム、フロッピーディスク等の磁気記録媒体用ベースフィルムあるいは熱転写用リボンカセットフィルム等の感熱型転写シートのベースフィルム等の種々の応用分野に適用することが出来る。

【0016】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。実施例において示される融点、引張弾性率は次の方法により測定された。

(1) 融点

差動熱量計(DSC)〔セイコー電子工業(株)製、DSC-100〕により、試料重量10mg、昇温速度10℃/分で試料融解曲線を求め、この融解曲線のピーク温度を融点とした。

## (2) 引張弾性率

長さ100mm、幅10mmの試験片をチャック間60mm、チャックスピード30mm/分で、温度23℃、湿度50%にて応力-歪み曲線を求め、この曲線の初期勾配から引張弾性率を算出した。

## 【0017】

【実施例1】ポリオキシメチレンホモポリマー〔旭化成工業(株)製テナック#3010グレード〕とノボラック樹脂〔三井東圧化学(株)製#2000グレード〕とを表1の組成で各々混合し、各混合物をスクリュウ型押出機中200℃で均質化しベレット状に成形した。尚ノボラック樹脂は使用に先立って150℃/8hr真空乾燥し残存フェノール成分を除去した。真空乾燥後のフェノール成分は0.5wt%であった。

【0018】次に各々の混合均質化されたベレットを各々200℃の温度でスリットダイから押出し、130℃のキャストイングロールで急冷固化し、厚さ800μのシート(原反)に成形した。次いで各原反について以下の方法により2軸延伸化を行い2軸延伸フィルムを得た。原反を圧下率0.5で圧延を行い縦方向に2倍伸長した後、テンター横延伸機、次いでロール縦延伸機に導き2軸延伸を施した。このときの延伸倍率は横延伸が8\*

\*倍、縦延伸が3倍に設定された。得られた2軸延伸フィルムは原反に対して縦、横共に6倍の延伸倍率であり、厚みは22μであった。尚このときの巻取り速度は5m/分であった。

【0019】表1に各々の原反について、融点、延伸温度、延伸安定性及び得られたフィルムの引張弾性率を記した。延伸温度は各組成において横延伸工程での最適温度範囲を示した。延伸安定性の評価は1時間の連続延伸で破断することなく延伸できたものを○印、30分以上～1時間以下のものを△印、30分以下を×印とした。尚、表1には比較例のためにノボラック樹脂を含まないポリオキシメチレンのみの結果についても併記した。

【0020】表1の結果は、本発明が延伸温度を下けると共に最適延伸温度幅を拡げ、その結果延伸安定性を大きく向上せしめたことを示すものである。更に、得られたフィルムの弾性率も組成によってはポリオキシメチレンのみの場合より大きく向上しており、機械的特性においても本発明がより優れた延伸フィルムを提供していることを示すものである。

## 【0021】

## 【表1】

樹脂組成(重量部)		融点 (℃)	延伸温度 (℃)	延伸 安定性	引張弾性率 (縦/横) (kg/mm <sup>2</sup> )
ポリオキシ メチレン	ノボ ラック				
100	0	178	170～174	×	560/510
99	1	178	168～174	△～○	580/520
97	3	178	168～174	○	600/560
95	5	178	165～172	○	630/590
90	10	178	162～172	○	650/610
85	15	177	160～172	○	600/540
70	30	175	155～168	○	550/490
50	50	172	155～168	○	440/300

## 【0022】

【実施例2】実施例1のポリオキシメチレンホモポリマーにトリオキサン、エチレンオキサイド及び1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを共重合して得られた分岐状ポリオキシメチレン共重合体を10重量%を混合してなるポリオキシメチレンとオルソクレゾールノボラック樹脂〔大日本インキ化学工業(株)製ブライオー

フェンKA-1162〕とを表2の組成で各々混合し以下実施例1と同様にベレット状に成形した後、同様な方法で2軸延伸を行った。得られたフィルムは同じく原反に対し縦、横共に6倍の延伸倍率であり、厚みは22μであった。

【0023】表2に各々の原反について、同じく融点、延伸温度、延伸安定性及び引張弾性率を記した。また表

2には比較のためにノボラック樹脂を含まない場合の結果についても併記した。表2の結果は表1に同じく本発明の効果を示すものである。 \* 【0024】  
【表2】  
\*

樹脂組成 (重量部)		融 点 (℃)	延伸温度 (℃)	延 伸 安定性	引張弾性率 (縦／横) (kg/mm <sup>2</sup> )
ポリオキシ メチレン	ノボ ラック				
100	0	177	168～173	△	540／500
95	5	177	165～172	○	610／580
90	10	177	162～172	○	620／590
85	15	176	160～170	○	570／500

【0025】 ※うことが少なく、機械的特性等優れた特性を有してい  
【発明の効果】本発明の2軸延伸ポリオキシメチレンフ る。また延伸性能、延伸安定性が大きく改善されており  
ィルムはポリオキシメチレンの有する優れた特性を損な※ 工業的見地からも極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 K 59:00

B 2 9 L 7:00

4F

C 0 8 L 59:00